

## بهبود مقاومت به هیدراتاسیون دیرگدازهای منیزیت-دولومایتی

### (MgO-CaO) با استفاده از نانو ذرات اکسید زیرکونیم

سلمان قاسمی کهریزسنگی<sup>\*</sup>، علی نعمتی<sup>۱</sup>، عزیز شهرکی<sup>۱</sup>، محمد فاروقی<sup>۱</sup>  
(تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۰۵/۰۹، ش.ص. ۱۴۸-۱۳۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۲/۱۹)

#### چکیده

دیرگدازهای منیزیت-دولومیتی، محصولات قلیایی از دولومای پخت شده (ذوبی) و منیزیای پخت شده (ذوبی) هستند که دارای ۵۰-۸۰٪ وزنی منیزیا می‌باشند. این دیرگدازها دارای مزایای زیادی از جمله مقاومت به خوردگی بالا در مقابل سرباره بازی، عملکرد دمایی بالا (دیرگدازی بالا)، توانایی تولید فولاد مذاب تمیز و صرفه اقتصادی (به دلیل وجود منابع فراوان از دولومیت و منیزیت در ایران) می‌باشند. با این وجود، استفاده از این نوع دیرگدازها به دلیل مقاومت به هیدراتاسیون ضعیف در صنایع مختلف با محدودیت روبه‌رو شده است. در فعالیت حاضر اثر افزودن نانو ذرات اکسید زیرکونیم بر ریزساختار و مقاومت به هیدراتاسیون دیرگدازهای منیزیا-دولومایی حاوی ۳۵٪ وزنی اکسید کلسیم (CaO) مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه‌های استوانه‌ای پس از شکل‌دهی با پرس تحت فشار ۹۰MPa در دمای ۱۱۰ °C به مدت ۲۴ ساعت خشک و با سرعت ۵°C/min به دمای ۱۶۵۰ °C رسیده و به مدت ۳ ساعت در این دما نگهداری شدند. نتایج نشان داد که در اثر افزودن نانو ذرات اکسید زیرکونیم در دمای زینترینگ نمونه‌ها، به دلیل بزرگ‌تر بودن شعاع اتمی Ca از Mg و در نتیجه کم‌تر بودن استحکام پیوند Ca-O از Mg-O تمایل جایگزینی کاتیون‌های Zr<sup>4+</sup> با کاتیون‌های Ca<sup>2+</sup> در شبکه CaO نسبت به Mg<sup>2+</sup> در شبکه MgO بیش‌تر بوده و باعث تشکیل فاز زیرکونات کلسیم (CaZrO<sub>3</sub>) شده است. مطابق نتایج به‌دست آمده می‌توان گفت کاهش آزاد موجود در دولوما به واسطه تشکیل فاز (CaZrO<sub>3</sub>) و همچنین تشکیل حفرات به واسطه جایگزینی‌های کاتیونی در شبکه، باعث افزایش نفوذ و در نهایت تسهیل فرآیند زینترینگ شده و همین امر سبب ایجاد ساختار متراکم‌تر و مقاوم‌تر برابر هیدراتاسیون شده است.

واژه‌های کلیدی: دیرگداز منیزیا-دولومایی، هیدراتاسیون، نانو ذرات اکسید زیرکونیم.

<sup>۱</sup> - دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

<sup>۲</sup> - دانشیار دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

\* نویسنده مسئول مقاله: salman.gh1367@gmail.com

## پیشگفتار

دیرگدازهای منیزیت-دولومیتی، محصولات قلبیایی مخلوط شده‌ای از دولومای پخت شده (ذوبی) و منیزیای پخت شده (ذوبی) هستند که درصد منیزیا در آنها در محدوده ۸۰-۵۰ درصد وزنی است. درصد بالای منیزیا، باعث بوجود آمدن خواص مناسبی نظیر افزایش مقاومت به خوردگی توسط سرباره بازی، افزایش مقاومت به هیدراتاسیون، افزایش استحکام گرم و افزایش مقاومت به سایش می‌شود که مجموع این مزایا خواص مطلوبی را برای دیرگدازهای منیزیت-دولومیتی ایجاد می‌نماید [۵-۱]. این دیرگدازها که در سال‌های دور مورد استفاده در صنایع مختلفی از جمله فولاد، سیمان، شیشه و غیره قرار گرفته‌اند، اخیراً نیز مورد توجه تولید کنندگان دیرگدازها واقع شده‌اند [۸-۶]. بر طبق آزمون‌های انجام شده، دیرگدازهای دولومیتی به‌خصوص منیزیت-دولومیتی می‌توانند در صنعت سیمان مورد استفاده قرار گیرند. در چند سال اخیر در کشورهای مختلف از جمله ژاپن این دیرگدازها در سطح وسیعی در صنعت سیمان به کار می‌روند [۱]. از سوی دیگر دیرگدازهای حاوی آهک خواص بسیار مناسبی برای اکسیژن زدایی و گوگرد زدایی در تولید فلزات و فرآوری غیر فلزات و همچنین برای تصفیه سوپر آلیاژهای پایه نیکل، آلیاژهای مغناطیسی و غیره دارند، اما از آنجا که آمادگی این دیرگدازها برای هیدراتاسیون زیاد است، در نسوزهای جدید تلاش‌های بسیار زیادی برای افزایش مقاومت به هیدراتاسیون این دیرگدازها انجام شده است [۶-۱]. مقاومت به هیدراتاسیون این نوع از دیرگدازها از طریق کربناسیون سطح، پوشش دهی فسفاتی سطح دیرگداز و پوشش دهی با قیر و قطران مورد بررسی قرار گرفته است؛ اما پوشش کربنی (کربناتی) ایجاد شده ممکن است در دمای بالای ۹۰۰°C تجزیه شده و نقش محافظت کنندگی خود از آهک فعال را از دست بدهد. همچنین پوشش‌های فسفاتی، منجر به ورود فسفر به داخل مذاب فولاد می‌شود. استفاده از قیر و قطران نیز به دلیل مشکلات زیست محیطی کم‌تر مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱ و ۴]. در فعالیت‌های تجربی که قبلاً انجام شده است، اثر اکسید زیرکونیم بر دولومیت ایرانی مورد بررسی قرار گرفته است [۱۲-۹] که نتایج نشان می‌دهد، با افزودن اکسید زیرکونیم مقاومت به

هیدراتاسیون دولومیت افزایش می‌یابد. در پژوهش حاضر، تاثیر استفاده از نانو ذرات اکسید زیرکونیم به دلیل خواص منحصر به فرد نانو ذرات از قبیل نسبت سطح به حجم زیاد، خواص کوانتومی، واکنش پذیری و زینترینگ بهتر در دمای کاری، به عنوان افزودنی بر ریز ساختار و مقاومت به هیدراتاسیون این نوع از دیرگدازها مورد بررسی قرار گرفته است.

## فعالیت‌های تجربی

در فعالیت حاضر برای تهیه منیزیا و دولومای مورد نیاز از منیزیت معدن بیرجند و دولومیت زفره اصفهان که پس از خردایش، به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۰۰°C کلسینه شدند، استفاده شده است. آنالیز شیمیایی منیزیا و دولومای مورد استفاده در جدول ۱ آورده شده است.

همچنین از نانو ذرات اکسید زیرکونیم

[Supplier: US Research Nanomaterials, Inc, CAS Number=1314-23-4]

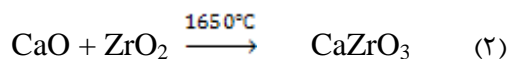
مطابق جدول ۲ به عنوان افزودنی در تهیه و ساخت نمونه‌ها استفاده شده است. دانه بندی استفاده شده برای پودرهای اصلی (منیزیت و دولومیت کلسینه شده) در محدوده (mm ۰/۲-۰، ۰/۷-۰/۲، ۱-۰/۷) مورد استفاده قرار گرفته است. فرمولاسیون نمونه‌های مختلف در جدول ۳ آورده شده است. عملیات مخلوط کردن به کمک مخلوط کن آزمایشگاهی و با افزودن ۳/۵٪ وزنی رزین مایع به عنوان چسب به نمونه‌ها انجام شد. سپس نمونه‌ها در قالب استوانه‌ای با ابعاد ۵۰×۵۰ mm<sup>۲</sup> تحت فشار ۹۰ MPa تهیه و در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و با سرعت ۵°C/min به دمای ۱۶۵۰°C رسیده و به مدت ۳ ساعت در این دما نگهداری شدند. به منظور بررسی‌های فازی، از دستگاه دیفرکتومتری اشعه ایکس (XRD) ساخت شرکت زمینس تحت ولتاژ ۳۰ kv و جریان ۲۵ mA و جهت بررسی ریز ساختاری نمونه‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به آنالیز نقطه‌ای (EDX) ساخت شرکت Cambridge مدل Sterio scan-S360 استفاده شده است. همچنین، تست مقاومت به هیدراتاسیون بر مبنای استاندارد ASTM C544 92 انجام شد. به این صورت که ابتدا نمونه‌ها خرد و از الک مش ۳۲۵ عبور داده

هیدراته شدن این اکسید را، علی‌رغم مراقبت‌های فراوان نشان می‌دهد.

### بررسی‌های فازی نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید

#### زیر کونیم

نتایج مربوط به آنالیز فازی نمونه‌های شامل ۲ و ۸٪ وزنی نانو ذرات زیرکونیم، زینتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C به مدت ۳ ساعت، در شکل‌های ۲ و ۳ آورده شده است. فازهای به‌وجود آمده شامل دو فاز اصلی یعنی کلسیا (CaO) و منیزیا (MgO) و فاز  $Ca_3Al_2O_6$  (که به دلیل وجود  $Al_2O_3$  به عنوان ناخالصی در مواد اولیه مصرفی تشکیل شده است) همراه با فاز زیرکونات کلسیم ( $CaZrO_3$ ) (JCPDS - ۰۳۵-۰۷۹۰) که بر اثر واکنش بین کلسیا (CaO) موجود در دولوما و نانو ذرات زیرکونیم ( $ZrO_2$ )، مطابق واکنش زیر (رابطه ۲) به‌وجود آمده است.



لازم به ذکر است در نمونه MC35Z8 به دلیل این‌که اکسید زیرکونیم بیش‌تری وجود داشته با مقدار اکسید کلسیم بیش‌تری وارد واکنش شده و در نتیجه از شدت پیک‌های آن در مقایسه با نمونه MC35Z2 بیش‌تر کاسته شده است. فاز زیرکونات کلسیم ( $CaZrO_3$ ) به‌وجود آمده دارای نقطه ذوب حدود ۲۴۳۵ °C می‌باشد و تشکیل این فاز از طریق مکانیزم حالت جامد است. این فاز در دمای بین ۹۰۰ - ۱۵۰۰ °C به‌وجود می‌آید و تشکیل آن با انبساط حجمی همراه است که میزان این انبساط در دمای ۱۵۰۰ °C حدود ۱۱٪ گزارش شده است [۱۰]. عدم مشاهده پیک مربوط به زیرکونیم در الگوی پراش نمونه شامل ۲ و ۸٪ وزنی نانو زیرکونیم (شکل ۲ و ۳) به این دلیل است که با افزایش میزان نانو ذرات زیرکونیم در نمونه‌ها، بخش گسترده‌ای از زیرکونیم در اثر واکنش با کلسیا به فاز زیرکونات کلسیم تبدیل شده است. به همین دلیل فاز زیرکونیم واکنش نداده در سیستم وجود نداشته و یا مقدار آن بسیار ناچیز بوده و قابل شناسایی توسط پراش اشعه ایکس نبوده است. همچنین، مشاهده می‌شود که با افزایش میزان زیرکونیم در نمونه‌ها، شدت پیک‌های مربوط به فاز زیرکونات کلسیم افزایش پیدا کرده است.

شد و از هر نمونه مقدار یکسانی (۱۰۰ گرم) توزین و در دستگاه اتوکلاو تحت شرایط دمایی ۲۵ °C و رطوبت ۸۵٪ به مدت ۸۰ ساعت قرار داده شد و پس از هر ۱۰ ساعت وزن نمونه‌ها توزین و مطابق فرمول زیر مقاومت به هیدراتاسیون نمونه‌ها اندازه‌گیری شد (رابطه ۱).

$$(1) \quad (\%) \text{ مقاومت به هیدراتاسیون} = \frac{M_2 - M_1}{M_1} * 100$$

وزن نمونه پس از قرارگیری در دستگاه اتوکلاو =  $M_2$

وزن اولیه نمونه =  $M_1$

### نتایج و بحث

#### بررسی فازی نمونه فاقد افزودنی

نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس مربوط به نمونه فاقد افزودنی شامل ۳۵٪ کلسیا ( $MC_{35}$ )، پس از پخت در دمای ۱۶۵۰ °C با سرعت ۵ °C/min و مدت ۳ ساعت ماندگاری، در شکل ۱ آورده شده است. مشاهده می‌شود که فازهای قابل شناسایی برای نمونه فاقد افزودنی عبارتند از دو فاز اصلی کلسیا ( $CaO$ ) (JCPDS - ۰۳۷-۱۴۹۷) و منیزیا ( $MgO$ ) (JCPDS - ۰۴۵-۰۹۴۶) و هیچ‌گونه ترکیب میانی شامل این دو فاز تشکیل نشده است. به دلیل وجود برخی از ناخالصی‌ها در مواد اولیه مصرفی از قبیل  $SiO_2$  و  $Fe_2O_3$  و با توجه به نمودار دوفازی  $CaO-SiO_2$  و  $CaO-Fe_2O_3$  در دمای پخت نمونه‌ها انتظار ظاهر شدن پیک‌هایی از قبیل  $CF(CaO.Fe_2O_3)$ ،  $C_2F(2CaO.Fe_2O_3)$ ،  $C_3S(3CaO.SiO_2)$  و  $C_2S(2CaO.SiO_2)$  و غیره وجود داشت؛ اما به دلیل مقدار بسیار ناچیز این ناخالصی‌ها امکان تشخیص پیک‌های فوق توسط آنالیز XRD امکان‌پذیر نبوده است. از طرفی به دلیل مقدار بیش‌تر ناخالصی آلومینا ( $Al_2O_3$ ) در مقایسه با سایر ناخالصی‌های اکسیدی در مواد اولیه مصرفی، پیک‌های ضعیف مربوط به فاز  $C_3Al_2O_6(3CaO.Al_2O_3)$  (JCPDS - ۰۳۳-۰۲۵۱) به‌وجود آمده است. همچنین تشکیل پیک‌های ضعیف مربوط به هیدروکسید کلسیم ( $Ca(OH)_2$ ) (JCPDS - ۰۴۴-۱۴۸۱) نشان دهنده تمایل بالای کلسیا ( $CaO$ ) به واکنش با رطوبت موجود در اتمسفر و

جدول ۱- آنالیز شیمیایی منیزیا و دولومايي مصرفی

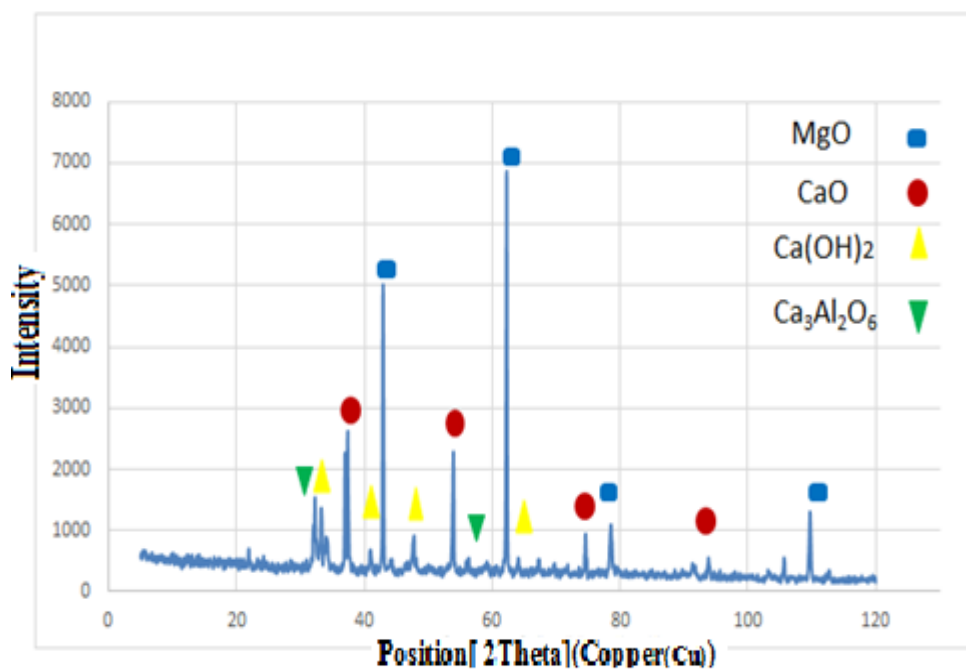
دولوما (درصد وزنی)	منیزیا (درصد وزنی)	اکسید
۳۷/۲	۹۳/۲	MgO
۵۷/۷	۲/۷	CaO
۰/۲	۰/۲	TiO <sub>2</sub>
۰/۱۸	۰/۴۵	MnO
۰/۶	۰/۶	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۲/۸	۱/۶	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۷	۰/۸	SiO <sub>2</sub>
۰/۴۴	۰/۳	L.O.I

جدول ۲- خواص نانو ذرات اکسید زیر کونیم مصرفی

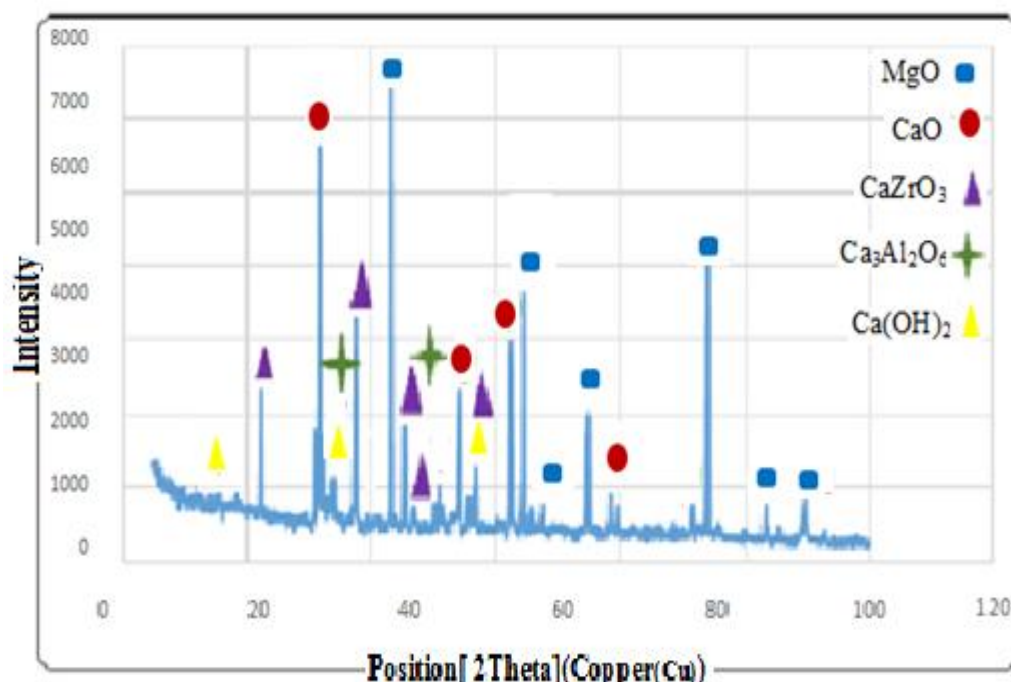
قطر (nm)	سطح ویژه (m <sup>2</sup> /g)	دانسیته (g/cm <sup>3</sup> )	خلوص (%)
۶۵	۱۳۳	۵/۶	> ۹۶

جدول ۳- فرمولاسیون نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسید زیر کونیم

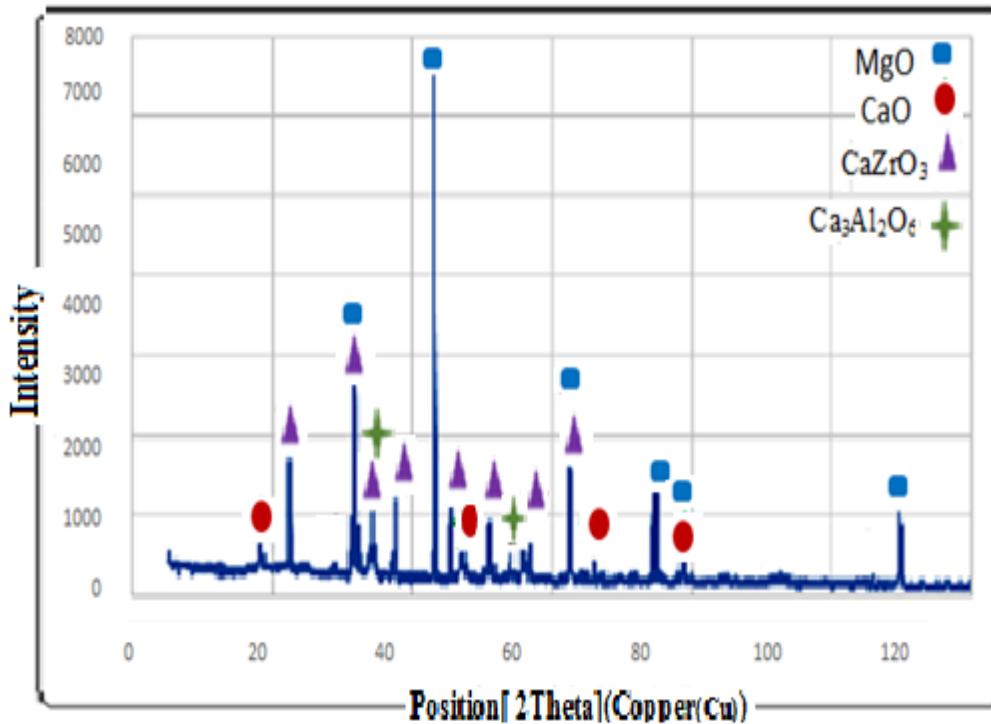
MC <sub>35</sub> Z <sub>8</sub>	MC <sub>35</sub> Z <sub>6</sub>	MC <sub>35</sub> Z <sub>4</sub>	MC <sub>35</sub> Z <sub>2</sub>	MC <sub>35</sub> Z <sub>0</sub>	کد نمونه	مواد اولیه
					اندازه دانه mm	
۳۹/۴۶	۴۰/۳۲	۴۱/۱۸	۴۲/۰۴	۴۲/۹۰	۰/۷-۱	منیزیا (wt%)
۱۳/۱۵	۱۳/۴۴	۱۳/۷۲	۱۴/۱۱	۱۴/۳۰	۰/۷-۰/۲	
۷/۱۷	۷/۳۴	۷/۴۸	۷/۶۴	۷/۸۰	۰-۰/۲	
۲۱/۲۵	۲۱/۱۷	۲۲/۱۷	۲۲/۶۳	۲۳/۱۰	۰/۷-۱	دولوما (wt%)
۷/۱۱	۷/۷۹	۷/۳۹	۷/۴۷	۷/۷۰	۰/۲-۰/۷	
۳/۸۶	۳/۹۴	۴/۰۶	۴/۱۱	۴/۲۰	۰-۰/۲	
۸	۶	۴	۲	۰		Nano-ZrO <sub>2</sub> (wt %)



شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه MC35 زینتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C



شکل ۲- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه MC35Z2 زینتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C



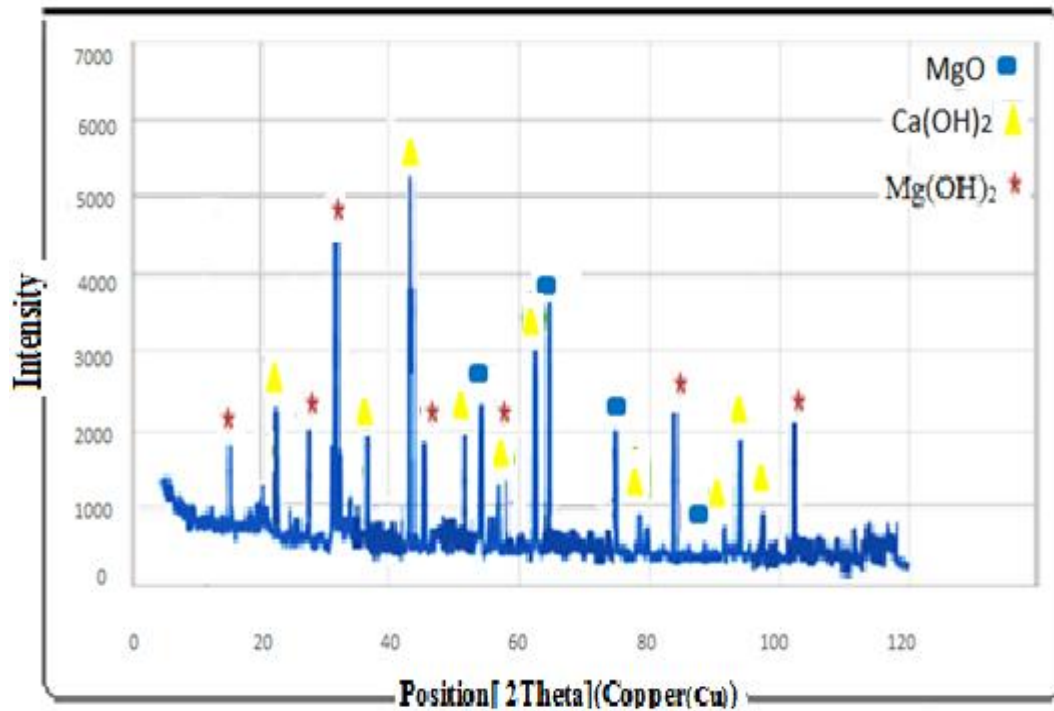
شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه MC35Z8 زینتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C

### بررسی فازی نمونه‌های هیدراته شده فاقد و شامل

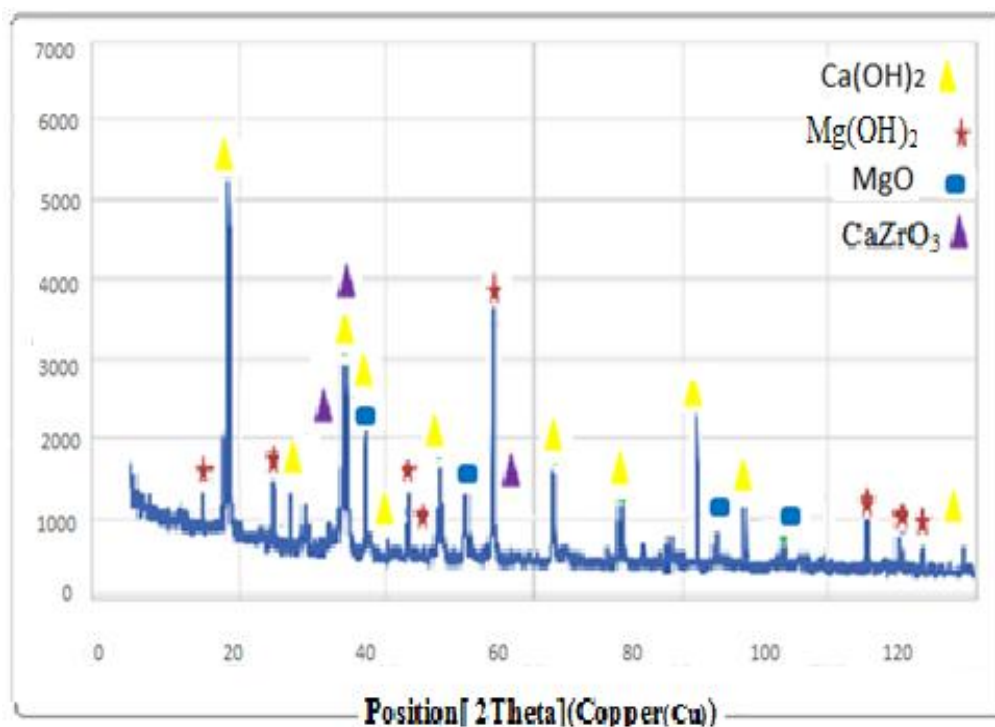
#### نانو ذرات اکسید زیرکونیم

وجود اندکی از پیک‌های مربوط به فاز منیزیا (MgO)، علی‌رغم قرار گرفتن در معرض رطوبت ۸۵٪، تمایل بالاتر فاز کلسیا (CaO) به هیدراته شدن در مقایسه با فاز منیزیا (MgO) را نشان می‌دهد. همچنین به دلیل جزئی بودن و هیدراته شدن فاز  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  پس از انجام تست هیدراتاسیون و کاهش میزان این فاز، در الگوی پراش اشعه ایکس پس از تست هیدراتاسیون این فاز شناسایی نشده است. وجود پیک‌های مربوط به فاز زیرکونات کلسیم ( $\text{CaZrO}_3$ ) در الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه شامل ۸٪ وزنی نانو ذرات زیرکونیا ( $\text{MC}_{35}\text{Z}_8\text{-H}$ ) پس از تست هیدراتاسیون (شکل ۵) نشان دهنده مقاومت بالای این فاز در برابر هیدراته شدن و پایداری آن می‌باشد.

با بررسی و مقایسه نمودار شکل ۱۱، مشاهده می‌شود که نمونه‌های  $\text{MC}_{35}$  و  $\text{MC}_{35}\text{Z}_8$  به ترتیب دارای کم‌ترین و بیش‌ترین مقاومت در برابر هیدراتاسیون می‌باشند. با بررسی الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) این دو نمونه، پس از انجام تست هیدراتاسیون، قرار گرفتن در دستگاه اتوکلاو به مدت ۸۰ ساعت در معرض رطوبت ۸۵٪ و دمای ۲۵، در شکل‌های ۴ و ۵ آورده شده است. برای نمونه  $\text{MC}_{35}$  پیک‌های مربوط به فازهای  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  و  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  مشاهده می‌شوند که تمایل بالای این نمونه به هیدراته شدن را نشان می‌دهد. وجود پیک‌های بیش‌تر از فاز  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  نسبت به فاز  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  و همچنین



شکل ۴- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه MC35 زینتر شده در دمای  $1650^{\circ}\text{C}$  پس از تست هیدراتاسیون



شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) نمونه MC35 Z8 و زینتر شده در دمای  $1650^{\circ}\text{C}$  پس از تست هیدراتاسیون

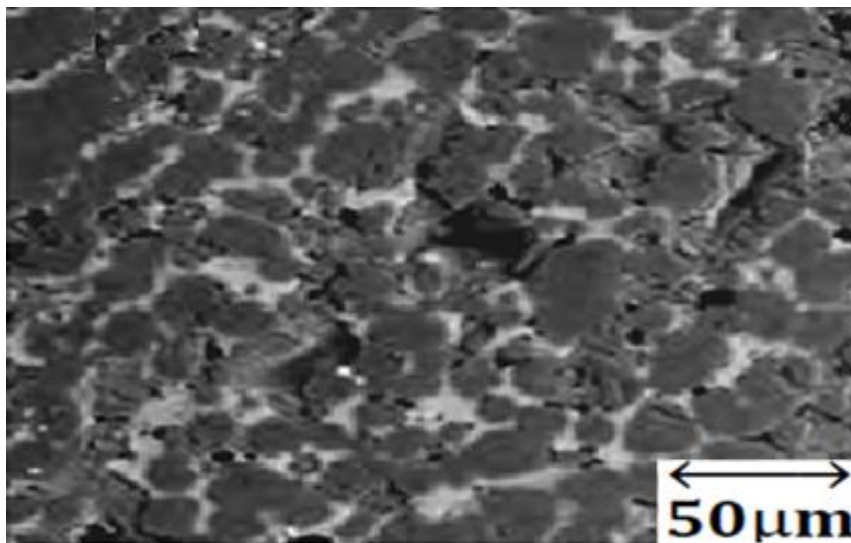
## نتایج بررسی ریزساختاری

### بررسی ریزساختاری نمونه‌های فاقد و شامل نانو ذرات

#### اکسید زیرکونیم

تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) مربوط به نمونه‌های فاقد و شامل درصدهای مختلف از نانو ذرات زیرکونیا (۶ و ۸٪ وزنی) زینتر شده در دمای  $1650^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت در شکل ۷ و ۶ آورده شده است. با توجه به شکل ۶، نمونه فاقد افزودنی شامل دو فاز اصلی کلسیا (CaO) و منیزیا (MgO) بوده و در بخش‌هایی فاز روشن‌تر  $\text{Ca(OH)}$  نیز قابل مشاهده است. همچنین برای نمونه‌های شامل زیرکونیا (۶، ۲ و ۸٪ وزنی) از نقاط مشخص شده در شکل آنالیز نقطه‌ای (EDX) گرفته شد (جدول ۴) و مشخص شد که نقاط با رنگ خاکستری روشن مربوط به فاز کلسیا (CaO)، نقاط با رنگ خاکستری تیره مربوط به فاز منیزیا (MgO) و نقاط با رنگ سفید که بیش‌تر در مرزخانه‌های کلسیا-منیزیا مشاهده می‌شوند، مربوط به فاز زیرکونات کلسیم می‌باشند. مطابق تصاویر مشاهده می‌شود که نمونه  $\text{MC}_{35}\text{Z}_8$  در مقایسه با نمونه‌های  $\text{MC}_{35}\text{Z}_2$  و  $\text{MC}_{35}\text{Z}_6$  دارای تراکم ساختاری بیش‌تری می‌باشد. تراکم بیش‌تر ایجاد شده در این نمونه به‌واسطه تشکیل بیش‌تر فاز انبساطی زیرکونات کلسیم می‌باشد. با توجه به نقطه ذوب این فاز (بیش‌تر از  $2300^{\circ}\text{C}$ ) [۴] تشکیل آن در دمای زینتر نمونه‌ها

( $1650^{\circ}\text{C}$ ) فاز مایعی تشکیل نمی‌دهد؛ اما در اثر تشکیل فاز  $\text{CZ}(\text{CaZrO}_3)$  انرژری آزاد شده و سبب تشویق فرآیند زینتر خواهد شد (زینتر واکنشی) که به دلیل کاهش میزان و اندازه تخلخل‌ها و همچنین احاطه کردن ذرات CaO و MgO و کاهش میزان CaO آزاد موجود در نمونه‌ها، باعث افزایش مقاومت به هیدراتاسیون می‌شود. تصویربرداری در بزرگ‌نمایی بالاتر حضور آگلومره‌های زیرکونات کلسیم در میان دانه‌های منیزیا و کلسیا را نشان می‌دهد (شکل ۸). به طور کلی استفاده از نانو ذرات زیرکونیا به دلیل توزیع آن‌ها در مرزخانه‌ها و بهبود زینتر نمونه‌ها منجر به افزایش مقاومت به هیدراتاسیون می‌شود. همچنین با دقت در تصاویر میکروسکوپی (شکل ۷) مشاهده می‌شود که در اطراف دانه‌های زیرکونات کلسیم (فاز سفید رنگ مشخص شده در شکل) هاله سیاه رنگی (نقطه D در شکل) که در اثر تجمع دانه‌های MgO ایجاد می‌گردد، وجود دارد. علت تشکیل چنین لایه‌ای را می‌توان به تمایل شدیدتر و نفوذ سریع‌تر یون  $\text{Ca}^{2+}$ ، جهت واکنش با دانه‌های زیرکونیا (به دلیل شعاع اتمی کوچک‌تر و الکترون‌گاتیوتسه بیش‌تر) در مقایسه با یون  $\text{Mg}^{2+}$  دانست [۱۰] که در نهایت منجر به بر جای ماندن دانه‌های MgO و تجمع آن‌ها در فصل مشترک زیرکونات کلسیم با زمینه می‌گردد.

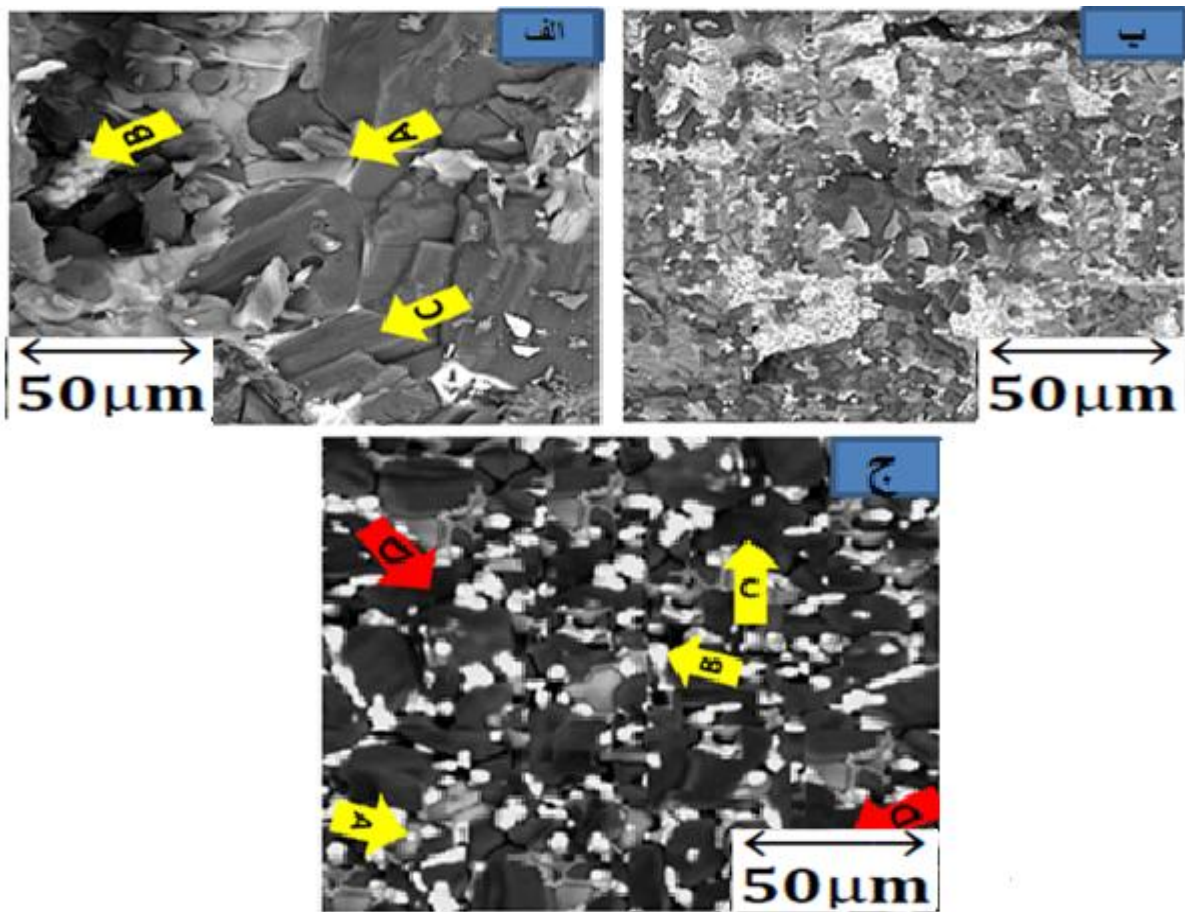


شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی نمونه  $\text{MC}_{35}\text{Z}_8$  زینتر شده در دمای  $1650^{\circ}\text{C}$

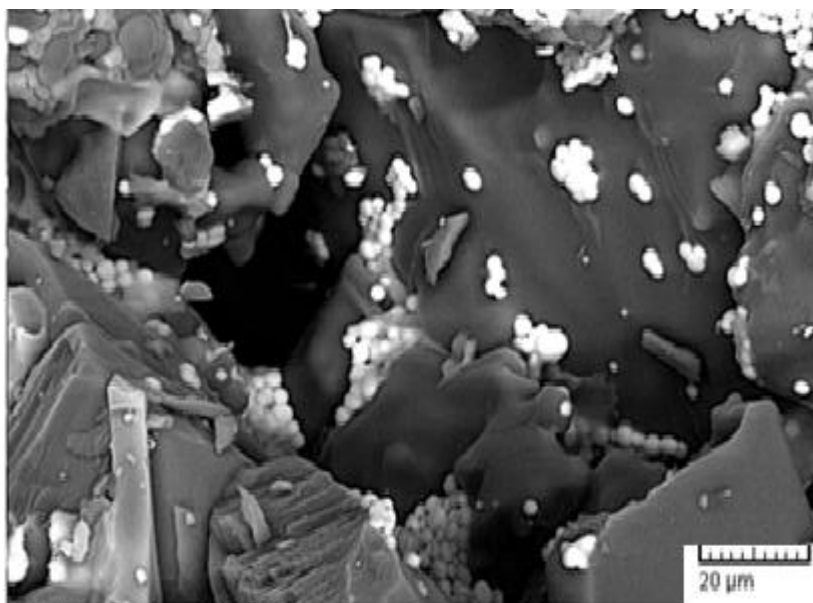


جدول ۴- آنالیز عنصری (EDS) نقاط (A منیزیا (MgO) B) زیرکونات کلسیم (CaZrO<sub>3</sub>) و (C) کلسیا (CaO)

عنصر	نقطه A (wt%)	نقطه B (wt%)	نقطه C (wt%)
Mg	۵۷/۱۹	-	-
Ca	-	۱۱/۲	۵۵/۵۶
O	۴۲/۲۱	۲۰/۲۲	۴۴/۲۰
Zr	-	۵۸/۵	-
Au	۰/۵۹	۰/۱۵	۰/۲۴



شکل ۷- تصویر SEM نمونه‌های الف) MC35Z2 (ب) MC35Z6، ج) MC35Z8 زینتر شده در دمای ۱۶۵۰ °C

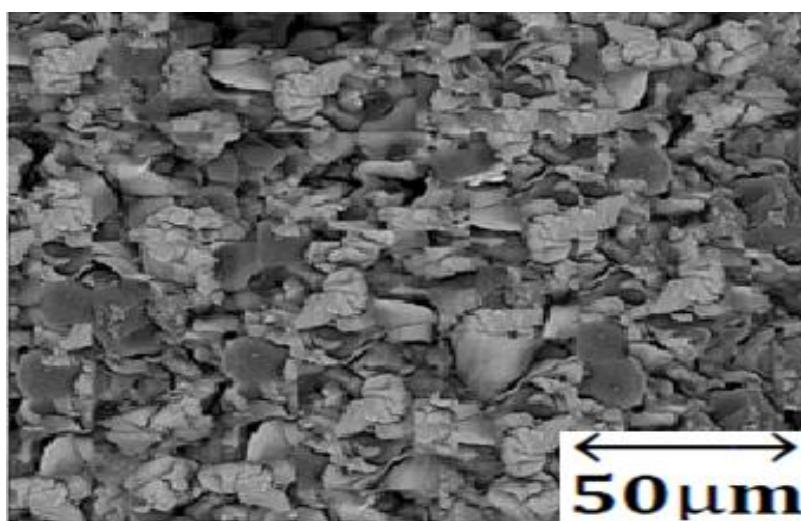


شکل ۸- تصویر SEM نمونه MC35Z8

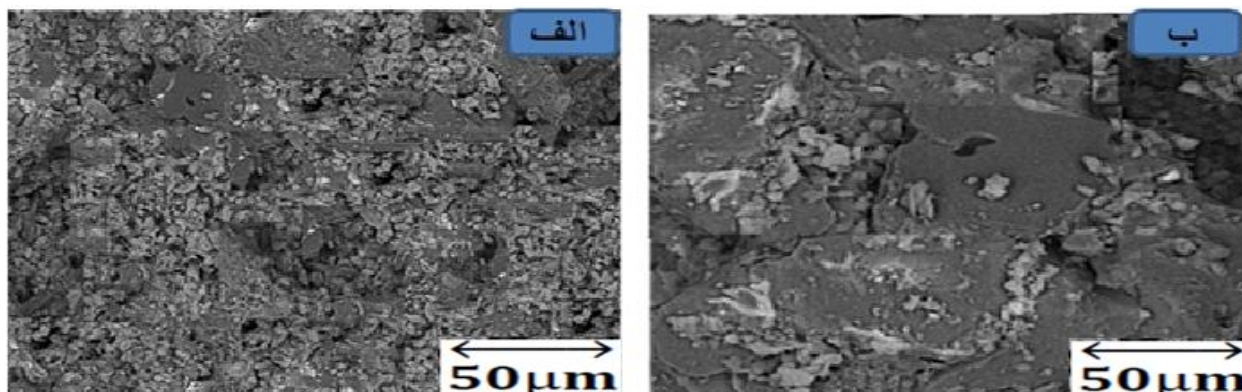
#### بررسی ریزساختاری نمونه‌های هیدراته شده فاقد و شامل نانو ذرات اکسید زیرکونیم

تجزیه بیش‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها شده و دارای ریزساختار بازتری می‌باشد. در بین نمونه‌های شامل نانو ذرات زیرکونیا هم نمونه MC35Z8 به دلیل مقدار بیش‌تر از فاز زیرکونات کلسیم که از مقاومت به هیدراتاسیون بالاتری برخوردار بوده و همچنین به دلیل کاهش CaO آزاد که از تمایل به هیدراته شدن بالایی برخوردار است، تصویر SEM آن به صورت متراکم‌تر می‌باشد.

شکل‌های ۹ و ۱۰ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌های MC35، MC35Z2 و MC35Z8 پس از قرار گرفتن در اتوکلاو به مدت ۷۲ ساعت در معرض رطوبت ۹۵٪ را نشان می‌دهند. مشاهده می‌شود که در بین کلیه تصاویر، نمونه MC35 دچار انبساط و



شکل ۹- تصویر SEM نمونه MC35 زینتر شده در دمای ۱۶۵۰°C پس از تست هیدراتاسیون



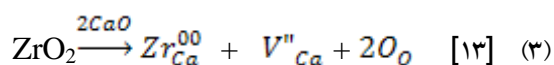
شکل ۱۰- تصویر SEM نمونه الف) MC35Z2 ب) MC35Z8 زینتر شده در دمای  $1650^{\circ}\text{C}$  پس از تست هیدراتاسیون

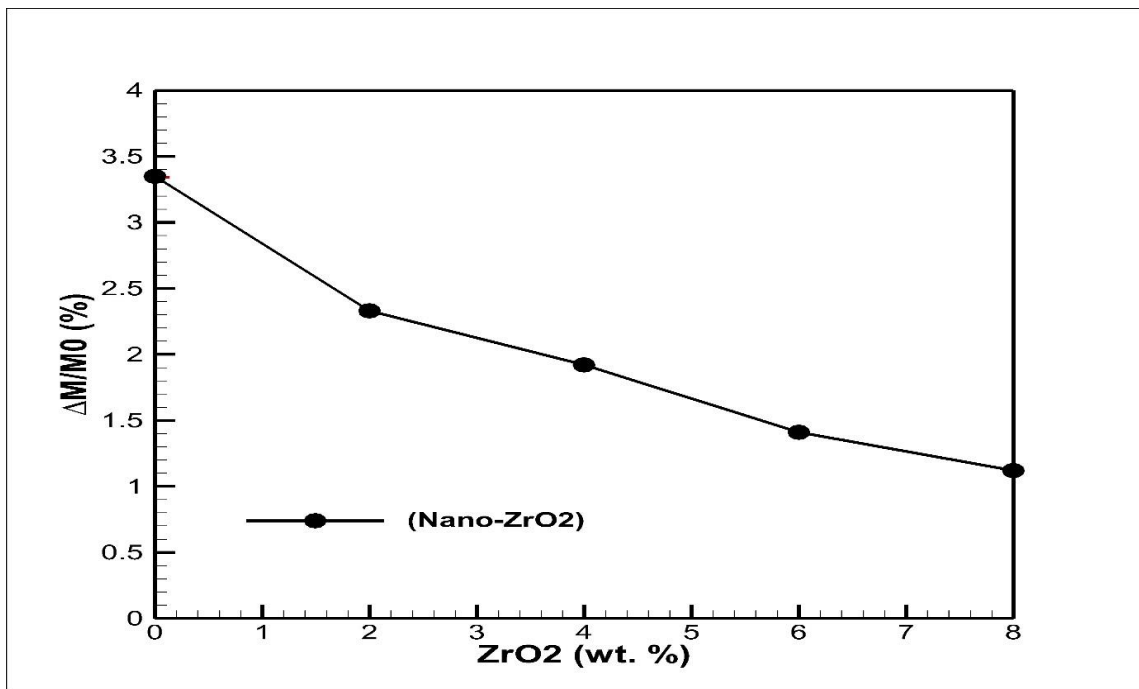
### تست مقاومت به هیدراتاسیون

#### نمونه‌های فاقد و شامل نانوذرات اکسید زیرکونیم

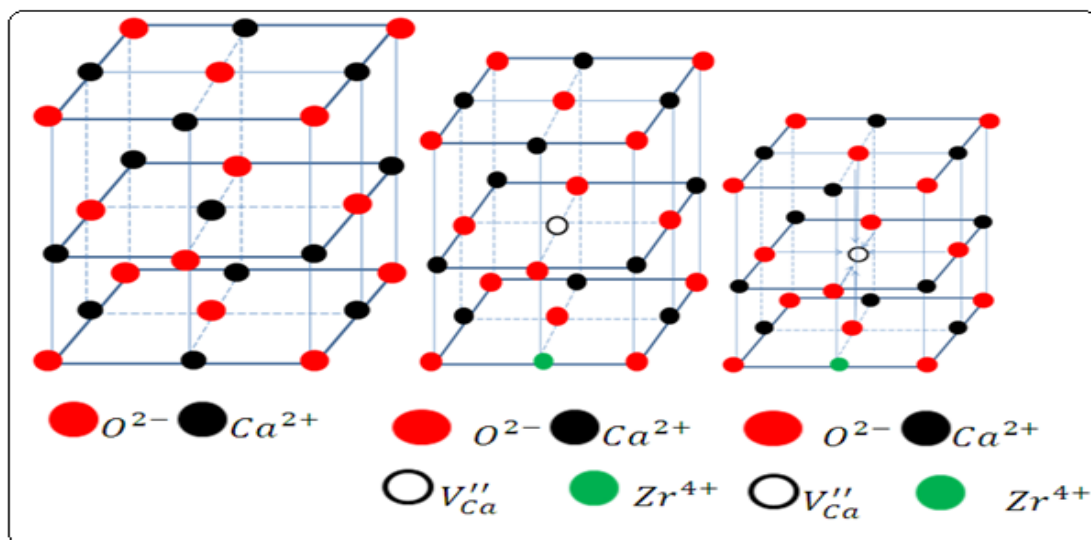
شکل ۱۱ تاثیر افزودن نانو ذرات زیرکونیا بر مقاومت به هیدراتاسیون دیرگدازهای منیزیا-دولومایی شامل ۳۵٪ وزنی CaO را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش میزان نانو ذرات زیرکونیا مقاومت به هیدراتاسیون نمونه‌ها افزایش پیدا کرده است. استفاده از نانو ذرات زیرکونیا، منجر به تشکیل فاز زیرکونات کلسیم می‌شود. تشکیل این فاز با نقطه ذوب ۲۴۳۵ در دمای زینتر نمونه‌ها ( $1650$ ) از طریق مکانیزم زینتر واکنشی [۱۱] و پوشش ذرات اصلی دیرگداز منجر به بهبود مقاومت به هیدراتاسیون نمونه‌ها شده است. فاز زیرکونات کلسیم ( $\text{CaZrO}_3$ ) از نظر شیمیایی پایدار بوده و استحاله پلی مرفیک در آن مشاهده نشده است [۱۲] و از تمایل به هیدراتاسیون کم تری نسبت به کلسیا برخوردار می‌باشد. تشکیل این فاز منجر به کاهش کلسیا موجود در بدنه دیرگداز که از تمایل به هیدراتاسیون بالایی برخوردار است شده و در نتیجه مقاومت به هیدراتاسیون را بهبود می‌بخشد. با حل شدن نانو ذرات زیرکونیا در زمینه دیرگداز به علت اختلاف ظرفیت اتمی یون‌های  $\text{Zr}^{4+}$  و  $\text{Ca}^{2+}$ ، با جایگزینی یک یون زیرکونیم با ظرفیت چهار به جای یون کلسیم با ظرفیت دو، می‌بایستی یک یون کلسیم از آن خارج شود که باعث ایجاد حفره کاتیونی در شبکه می‌شود. با ورود یون زیرکونیا، تعداد یون‌های با بار منفی  $\text{O}^{2-} : \text{Zr}^{4+} = 2:1$  نسبت به حالت قبل از ورود یون زیرکونیا  $[\text{O}^{2-} : \text{Ca}^{2+} = 1:1]$

افزایش پیدا می‌کند که همین امر باعث ازدیاد یون‌های منفی و کمبود یون‌های مثبت می‌شود. به منظور حفظ نسبت بار در سیستم (خنثی بودن شبکه)، باید جاهای خالی کاتیون به وجود آمده، که با ورود یون  $\text{Zr}^{4+}$  در سیستم MgO-CaO، باعث افزایش جاهای خالی یون  $\text{Ca}^{2+}$  می‌شود (رابطه ۳) [۱۳]. انرژی مهاجرت جاهای خالی یون  $\text{Ca}^{2+}$  ایجاد شده در هر شش جهت یکسان می‌باشد [۱۴] و احتمال حرکت به هر سمت امکان پذیر می‌باشد و باعث متراکم شدن شبکه و کاهش اندازه دانه‌های CaO می‌شود (شکل ۱۲). واکنش دیگر شبکه در برابر حفظ نسبت مواضع آنیونی و کاتیونی، جابجایی یک یون اکسیژن از شبکه است که ایجاد حفره‌های آنیونی را در پی دارد. در هر دو صورت، تشکیل حفرات باعث افزایش نفوذ و در نهایت تسهیل فرآیند زینترینگ می‌شود که همین امر باعث ایجاد ساختار متراکم‌تر و مقاوم‌تر در برابر هیدراتاسیون می‌شود. حضور نانو ذرات زیرکونیا به تشکیل اتصالات مستقیم بین دانه‌های اصلی زمینه دیرگداز کمک می‌کند و منجر به کاهش مرزدانه در سیستم می‌شود که کاهش این مناطق که از مکان‌های مستعد به هیدراته شدن هستند، باعث بهبود مقاومت به هیدراتاسیون می‌شود.





شکل ۱۱- نمودار تغییرات وزن برحسب زمان نمونه‌های شامل تاتو ذرات اکسید زیرکیم زینتر شده در دمای  $1650^{\circ}\text{C}$



شکل ۱۲- تاثیر ورود یون  $\text{Zr}^{4+}$  به داخل شبکه کلسیا [۱۴]

## نتیجه گیری

۱- مطابق نتایج بدست آمده، بیشترین مقاومت در برابر هیدراتاسیون در بین نمونه‌های شامل نانو ذرات اکسیدزیرکونیم نمونه شامل ۸٪ وزنی ( $MC_{35}Zr_8$ ) می باشد.

در اثر افزودن نانو ذرات زیرکونیا، فاز سفید رنگ زیرکونات کلسیم ( $CaZrO_3$ ) با نقطه ذوب ( $2435^{\circ}C$ ) تشکیل شده است که از مقاومت به هیدراتاسیون بالایی برخوردار است.

۲- به دلیل بزرگتر بودن شعاع اتمی  $CaO$  از  $MgO$  و در نتیجه کم‌تر بودن استحکام پیوند  $Ca-O$  از  $Mg-O$  تمایل جایگزینی کاتیون‌های  $Zr^{+4}$  با کاتیون‌های  $Ca^{2+}$  در شبکه  $CaO$  نسبت به  $Mg^{2+}$  در شبکه  $MgO$  بیش‌تر بوده است.

International Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 12, No. 1, pp. 19-26, 2016.

[۶] Aziz Shahraki, Salman Ghasemi-kahrizangi, Ali Nemati, "Performance improvement of  $MgO-CaO$  refractories by the addition of Nano-sized  $Al_2O_3$ ", Materials Chemistry and Physics, 198, 354-359(2017).

[۷] Salman Ghasemi- Kahrizangi, Hassan Gheisari Dehsheikh, Mehdi Boroujednia, "MgO-CaO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composition as a novel refractory brick: use of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles", Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 56(2), 83-89, 2017.

[۸] salman Ghasemi-Kahrizangi, Hassan Gheisari Dehsheikh, Ebrahim Karamian, Mehdi Boroujerdnia, Khoshnaz Payandeh, "Effect of  $MgAl_2O_4$  nanoparticles addition on the densification and properties of  $MgO-CaO$  refractories", Ceramics International, 43, 6, 5014-5019, (2017).

[۹] Salman Ghasemi-Kahrizangi, Ebrahim Karamian, Hassan Gheisari Dehsheikh, "The impact of  $ZrSiO_4$  nanoparticles addition on the microstructure and properties of dolomite based refractories", Ceramics International, 46, 15 13932-13937(2017).

[۱۰] S. Gh. Kahrizangi, A.Nemati, A. Shahraki and M. Farooghi "The effect of nano-additives on the hydration resistance of

۳- فاز ( $CaZrO_3$ ) در دمای زینتر نمونه ها ( $1650^{\circ}C$ ) به صورت جامد حضور داشته اما انرژی آزاد شده در اثر تشکیل این فاز، سبب تشویق فرآیند زینتر و در نتیجه بهبود تراکم و در نتیجه افزایش مقاومت به هیدراتاسیون شده است.

## References:

[۱] Salman Ghasemi-Kahrizangi, Ebrahim Karamian, Hassan Gheisari Dehsheikh, Ahmad Ghasemi-Kahrizangi, "A Review on Recent Advances on Magnesia-Dolomite Refractories by Nano-Technology", Journal of Water and Environmental Nanotechnology, 2, (3) 206-222, 2017.

[۲] Salman Ghasemi-Kahrizangi, Aziz Shahraki, Mohammad Farooghi, "Effect of Nano-TiO<sub>2</sub> Additions on the Densification and Properties of Magnesite-Dolomite Ceramic Composites", Iranian Journal of Science and Technology, Transaction A, 1-9, 2016.

[۳] Salman Ghasemi-Kahrizangi, Ebrahim Karamian, Ahmad Ghasemi-Kahrizangi, Hassan Gheisari Desheikh, Ali Soheily, "The impact of trivalent oxide nanoparticles on the microstructure and performance of magnesite-dolomite refractory bricks", Materials Chemistry and Physics, 193, 413-420, (2017).

[۴] S. Ghasemi -Kahrizangi, A.Nemati, A. Shahraki and M. Farooghi, "Densification and properties of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles added CaO refractories", Ceramics International journal, 42, pp. 12270-12275, 2016.

[۵] S. Ghsemi kahrizangi, A.Nemati, A. Shahraki and M. Farooghi, "Effect of nano-sized Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on microstructure and hydration resistance of  $MgO-CaO$  refractories",

materials synthesized from the MgO-CaO system” International Journal of Engineering, 29 539-545(2016).

[۱۱] S. Ghasemi-kahrizsangi, M. Boroujerdnia, H. Gheisari-dehsheikhIranian, “the effect of nano meter size ZrO<sub>2</sub> particles addition on the densification and hydration resistance of magnesite- dolomite

refractories”, Journal of Materials Science and Engineering, 13, 4, 33-40(2016).

[۱۲] S. Ghsemi Kahrizsangi, M .Barati, H. Gheisari, A. Shahraki, and M. Farooghi, “Densification and properties of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles added magnesia-doloma refractories”, Ceramic International, 43, 14, 15658-15663(2016).